

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-228367

(43)Date of publication of application : 16.08.1994

(51)Int.Cl.

C08K 5/56

C08L 43/04

C08L101/02

(21)Application number : 05-017409

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1993

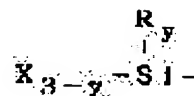
(72)Inventor : ANDOU NAOTAMI
HATANO TAKANORI

(54) COLD-CURING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the weatherability, durability, storage stability, and curability of the compsn. by compounding an emulsion contg. a specific polymer with an organometallic compd. emulsified with a surfactant.

CONSTITUTION: 0.5-30wt.% alkoxysilylated vinyl monomer and other vinyl monomers are subjected to emulsion polymn. in the presence of a redox catalyst at 70° C or lower, giving an emulsion (A) contg. polymer particles having silyl groups of the formula [wherein R is 1-10C alkyl, aryl, or aralkyl; X is halogen, (thio)alkoxy, hydroxy, acyloxy, aminoxy, phenoxy, or amino; and y is 0-2] and a mean particle size of 0.02-0.7µm in a solid content of 20-70wt.%. 100 pts.wt. organometallic compd., 5-20 pts.wt. surfactant, and 60-90 pts.wt. water are stirred at 5,000-20,000rpm for 5-15min to give an emulsion (B). 100 pts.wt. (solid base) emulsion A and 0.01-10 pts.wt. emulsion B are compounded.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3318783

[Date of registration] 21.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228367

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/56	K C F	7242-4 J		
C 0 8 L 43/04	L K A	7921-4 J		
101/02				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-17409

(22)出願日 平成5年(1993)2月4日

(71)出願人 000000941

鎢淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 安藤 直民

兵庫県加古郡播磨町野添3丁目130-1

(72)発明者 畑野 貴典

兵庫県明石市西明石北町3丁目3-26-202号

(74)代理人 弁理士 葛田 瑋子 (外2名)

(54)【発明の名称】 常温硬化性組成物

(57)【要約】

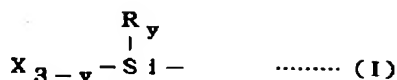
【目的】 1 液化しても安定で可使時間が長く、しかも硬化剤添加時に凝集体の発生がなく、また硬化性のよい常温硬化性組成物を提供すること。

【構成】 シリル基を有する重合体を含有してなるエマルジョン (A) と、予め界面活性剤で乳化した有機金属化合物 (B) とからなる常温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) ；

【化1】



で示されるシリル基を有する重合体を含有してなるエマルジョンと、

(B) 予め界面活性剤で乳化した有機金属化合物とからなる常温硬化性組成物。(式中、Rは炭素数1～10までのアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる1価の炭化水素基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基より選ばれる基、yは0～2までの整数、Siに結合するXあるいはRが2個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【請求項2】 前記(A)成分における重合体が、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体と他のビニル系単量体との共重合体である請求項1に記載の常温硬化性組成物。

【請求項3】 前記(B)成分における有機金属化合物が、有機アルミニウム化合物あるいは有機スズ化合物である請求項1に記載の常温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば建築内外装、自動車、家電用品、プラスチックなどに対する各種塗装、特に耐候性、耐久性の要求される塗装に用いられる、良好な保存安定性、硬化性を有する常温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 近年、塗料や接着剤の分野において、公害対策あるいは省資源の観点より、有機溶剤を使用するものから、水溶性あるいは水分散性樹脂への転換が試みられている。

【0003】 しかしながら、従来の水系塗料は架橋性の官能基を持たないため、その結果として、重合に使用する界面活性剤の影響を強く受け、形成された塗膜の耐候性、耐水性、耐汚染性が著しく悪くなり、溶剤系塗料に比べ塗膜物性が劣るという欠点を有していた。

【0004】 そこで、架橋性を有するエマルジョンとして、アルコキシシリル基を有するエマルジョンを塗料に応用し、硬化剤としてスズ化合物を使用して硬化させる方法が提案された(特開平3-227312号公報)。

【0005】 これにより、確かに塗膜における耐候性、耐水性などの物性は向上した。しかしながら、下記①～②の問題が新たに発生した。

【0006】 ①前記エマルジョンと硬化剤とを混合した組成物における保存安定性が悪い。すなわち、使用可能

2

な時間が短く、またアルコキシシリル基含有エマルジョンの組成によっては、硬化剤を添加した時に凝集体を生じる。

【0007】 ②相溶性が悪く、硬化性に乏しい。

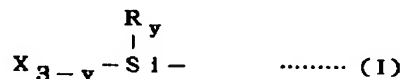
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題点について鋭意研究を重ねた結果、硬化剤として用いる有機金属化合物をあらかじめ界面活性剤を使用して乳化させ、その後前式(I)で示されるシリル基を有するエマルジョンと混合することにより、一液化しても安定であり、エマルジョンの組成に関わりなく安定に混合でき、塗膜も均一に硬化することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明の常温硬化組成物は、

(A) 下記一般式(I) ；

【化2】



で示されるシリル基を有する重合体を含有してなるエマルジョン(以下「シリル基含有エマルジョン」とも言う)と、(B) 予め界面活性剤で乳化した有機金属化合物(以下「硬化剤乳化液」とも言う)とからなるものである。(式中、Rは炭素数1～10までのアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる1価の炭化水素基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基より選ばれる基、yは0～2までの整数、Siに結合するXあるいはRが2個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【0010】 シリル基含有エマルジョン(A)

一般式(I)で示されるシリル基を有する重合体の基体に特に限定はなく、例えばエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。特に、アクリル樹脂が、耐候性、耐薬品性、樹脂設計の幅の広さ、価格の点で好ましい。

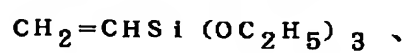
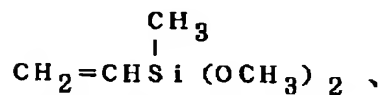
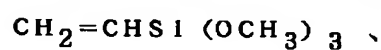
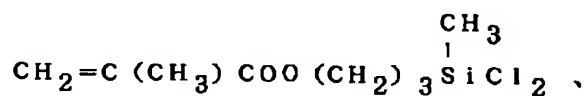
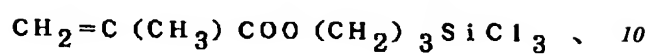
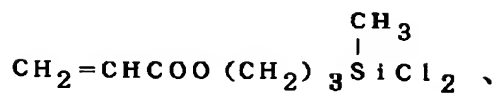
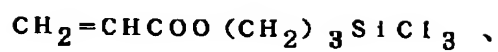
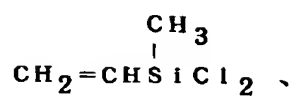
【0011】 上記樹脂に一般式(I)で示されるシリル基を導入する方法としては特に限定はなく、公知の方法を用いることができるが、とりわけ、前記シリル基を有するビニル系単量体(以下、「シリル基含有ビニル系単量体」という)を、他のビニル系単量体と乳化重合する方法が容易であり、好ましい。

【0012】 一般式(I)で示されるシリル基を有するビニル系単量体に限定はないが、具体例としては、

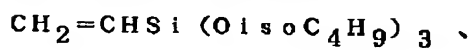
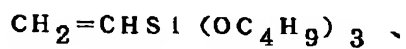
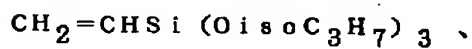
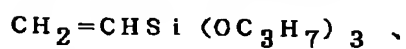
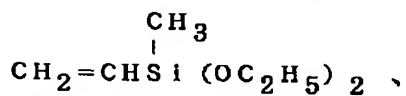
【化3】

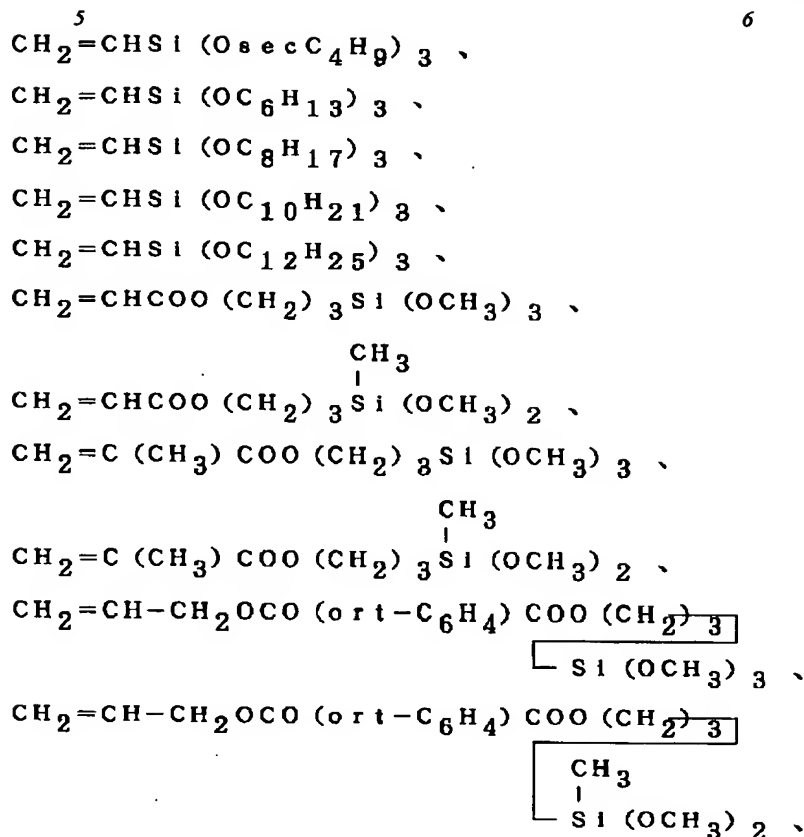


【化4】

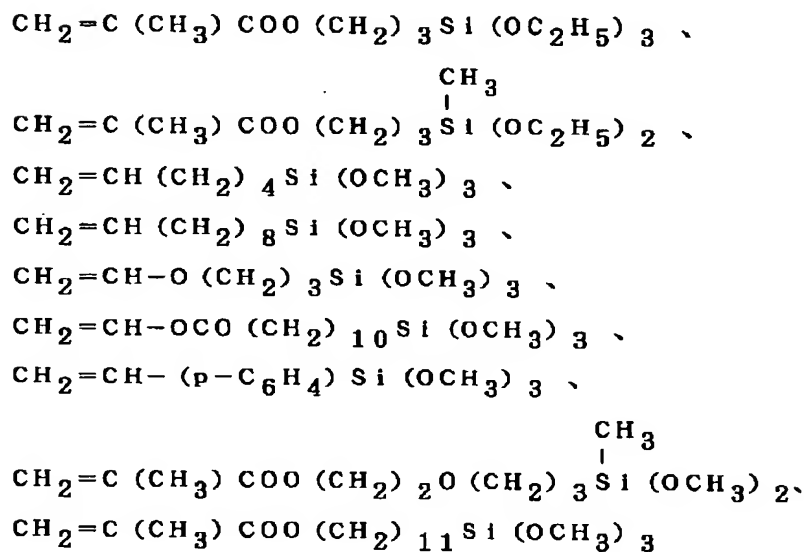


20





【化5】



等が挙げられる。

【0013】これらのシリル基含有ビニル系単量体は、1種を単独で用いてもよいし、また2種以上を併用してもよい。特に、取扱いの容易さ、価格、反応副生物の点からアルコキシシリル基含有化合物を使用することが好ましい。

【0014】シリル基含有ビニル系単量体と共重合可能

な他のビニル系単量体に限定はなく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系単量体；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフ

ルオロシクロヘキシル (メタ) アクリレート、2, 2, 3; 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、 β - (パーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクリレートなどのフッ素含有ビニル系単量体; スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体; アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などの重合可能な炭素-炭素二重結合を有する酸、あるいはそれらの塩 (アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など); 無水マレイン酸などの酸無水物またはそれらと炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのハーフエステル; ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどのアミノ基を有する (メタ) アクリレート; (メタ) アクリルアミド、 α -エチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリンあるいは、それらの塩酸、酢酸塩; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物; (メタ) アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体; グリシジル (メタ) アクリレートなどのエポキシ基含有ビニル系単量体; 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシスチレン、アロニクス5700 (東亜合成化学 (株) 製)、PlaccelelFA-1、PlaccelelFA-4、PlaccelelFM-1、PlaccelelFM-4 (以上、ダイセル化学 (株) 製)、HE-10、HE-20、HP-10、HP-20 (以上、日本触媒化学 (株) 製)、ブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEシリーズ、ブレンマーPEPシリーズ、ブレンマーAP-400、ブレンマーAE-350、ブレンマーNKH-5050、ブレンマーGLM (以上、日本油脂 (株) 製)、水酸基含有ビニル系変性ヒドロキシアリル系モノマーなどの水酸基含有ビニル系単量体; (メタ) アクリル酸のヒドロキシアリル系エステル類などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアリル系エステル類とリン酸エステル基含有ビニル化合物あるいはウレタン結合やシロキサン結合を含む (メタ) アクリレートなどのビニル化合物; 東亜合成化学 (株) 製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5などの化合物、ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその

他のビニル系単量体、旭電化工業 (株) 製のLA87、LA82、LA22等の重合型光安定剤、重合型紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0015】フッ素含有ビニル系単量体、シロキサン含有ビニル系単量体を使用することにより撥水性が向上し、耐水性、耐久性が向上する。また、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、ジメチルアミノエチル (メタ) クリレート、(メタ) アクリルアミド、水酸基含有ビニル系単量体あるいはポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートのような親水性単量体を使用するとエマルションの安定性が向上する。

【0016】それに加えて、例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリアリルシアヌレートなどの重合性の不飽和結合を2つ以上有する単量体を使用することにより、生成するポリマーが架橋構造を有するものにすることも可能である。

【0017】前記シリル基含有ビニル系単量体とこれと共重合可能な他のビニル系単量体との使用割合としては、これらの合計量に対してシリル基含有ビニル系単量体を、0.5~30% (重量%、以下同様) 使用するのが好ましく、さらに2~20%使用するのが好ましい。シリル基含有ビニル系単量体の量が、0.5%より少なくなると、耐水性、耐候性が劣る傾向が生じ、30%を超えるとエマルションの安定性が低下しやすくなる。

【0018】次に、上記したシリル基含有ビニル系単量体とこれと共重合可能な他のビニル系単量体とを乳化重合させて得られる乳化重合体の製造について説明する。

【0019】乳化重合法としては、バッチ重合法、モノマー滴下重合法、乳化モノマー滴下重合法などの各種乳化重合法を適宜選択して採用することができるが、特に、製造時の安定性を確保する上でモノマー滴下重合法、乳化モノマー滴下重合法が適している。

【0020】前記製法に用い得る界面活性剤としては、通常の乳化重合に使用されるものであれば特に限定はなく、たとえばイオン性あるいは非イオン性の界面活性剤などが挙げられる。

【0021】イオン性界面活性剤としては、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩; Newcol-723SF、Newcol-707SN、Newcol-707SF、Newcol-740SF、Newcol-560SN (以上、日本乳化剤 (株) 製) などの (ポリ) オキシエチレン基を含むアニオン性界面活性剤; イミダリンラウレート、アンモニウムハイドロオキシドなどのアンモニウム塩、などが挙げられる。

【0022】また、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシ

エチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレン類；L-77、L-720、L-5410、L-7602、L-7607（以上、ユニオンカーバイド社製）などのシリコンを含むノニオン系界面活性剤などが代表例として挙げられる。

【0023】界面活性剤として、1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を使用することも本発明を妨げるものではない。特に、分子内にポリオキシエチレン基を有する反応性界面活性剤を用いると耐水性が向上する。具体例として、アデカソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N（以上、旭電化工業（株）製）、Antox-MS-60（日本乳化剤（株）製）、アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、HS-10、HS-20、HS-1025（以上、第一工業製薬（株））が挙げられる。

【0024】また、界面活性剤の代りに、水溶性樹脂を用いて重合することも可能である。この方法を用いると、塗膜の耐水性が向上する。水溶性樹脂に一般式（I）で示されるシリル基を導入することにより、より耐水性を高めることができる。

【0025】重合をより安定に行なうために、レドックス系触媒を用いて70℃以下の温度、好ましくは40～65℃の温度が好ましい。

【0026】前記レドックス系触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムと酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸の組み合わせ、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットなどとの組み合わせなどが用いられる。特に、有機過酸化物と還元剤の組み合わせが、安定に重合を行なえるという点から好ましい。また、触媒活性を安定的に得るために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物とエチレンジアミン4酢酸2ナトリウムのようなキレート剤を適宜併用してもよい。

【0027】このような開始剤の使用量は、モノマーの重量を基準として、0.01～10%が好ましく、さらに好ましくは0.05～5%である。

【0028】本発明の組成物におけるエマルション（A）中の固形分濃度は、20～70%、さらに30～60%である。

【0029】固形分濃度が70%を超えると、系の粘度が著しく上昇するため重合反応に伴う発熱を除去することが困難になったり、重合機からの取り出しに長時間を要するなどの不都合を生じる。また、固形分濃度が20%未満の場合、重合操作の面では何ら問題は生じないものの、1回の重合操作によって生じる樹脂の量が少なく、経済面から考えた場合、著しく不利となり、また、20%未満の濃度では、塗膜の膜厚が薄くなってしま

い、性能劣化を起こしたり、塗装作業性の点で不利となるなどの用途上の問題が生じる。

【0030】また、平均粒子径が0.02～0.7μm程度の超微粒子より構成されており、その結果として優れた被膜形成能を有している。

【0031】硬化剤乳化液（B）

硬化剤として用いられる有機金属化合物としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジメトキシド、トリブチルスズサルファイト、ジブチルスズチオグリコレート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等の有機アルミニウム化合物；イソプロピルトリスチアロイルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート等の有機チタニウム化合物；テトラ-n-ブトキシジルコニウム、オクチル酸ジルコニル、アルコキシジルコニウムとアセチルアセトンあるいはアセト酢酸エステルの反応物等の有機ジルコニウム化合物等が挙げられる。特に有機スズ化合物、有機アルミニウム化合物が硬化活性の点で優れている。

【0032】有機金属化合物を乳化するには、有機金属化合物、界面活性剤、脱イオン水を混合し、ホモジナイザーで分散する方法が簡便であり好ましい。

【0033】上記界面活性剤としては特に限定はなく、その具体例として、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のアルキルアリルエーテル型；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のアルキルエーテル型；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のアルキルエステル型；ポリオキシエチレンラウリルアミン等のアルキルアミン型；ソルビタンラウレート、ソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート等のソルビタン型；アンモニウムアルキルベンゼンスルホネート、ナトリウムアルキルジフェニルエーテルジスルホネート、ナトリウムジアルキルスルホサクシネート等のスルホネート型；ナトリウムポリオキシエチレンニルフェニルエーテルサルフェート、アンモニウムポリオキシエチレンアリルエーテルサルフェート等のサルフェート型；アルコキシアリルホスフェート、アルキルホスフェート等のホスフェート型

11

が挙げられる。これら界面活性剤は1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0034】本発明で使用する硬化剤乳化液(B)の調整方法は特に限定されるものではないが、有機金属化合物5~20重量部(以下、単に「部」という)、界面活性剤5~20部、脱イオン水60~90部を混合して乳化液100部としたのち、これをホモジナイザーで5,000~20,000rpm、5~15分間攪拌する方法が好ましい。

【0035】なお、凍結防止剤としてエチレングリコール、プロピレングリコールを5~20部添加することができる。

【0036】本発明において、硬化剤乳化液(B)の使用割合としては特に限定はないが、有機金属化合物として、シリル基含有エマルジョン(A)の固型分100部に対して0.01~10部配合することが好ましく、0.1~5部配合することがさらに好ましい。0.01部未満の場合には硬化活性が低下するという問題が生じ易くなり、10部を超える場合には、耐水性が低下するという問題が生じ易くなる。

【0037】得られた硬化性組成物に添加剤として、必要に応じて、通常塗料に用いられる顔料(二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリン等白色顔料、カーボン、ベンガラ、シアニンプルー等の有色系顔料)や造膜剤、コロイダルシリカ、可塑剤、溶剤、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、紫外線吸収剤等の通常の塗料用組成分として使用される添加剤を混合して使用することもさしつかえない。

【0038】また、市販されている水系の塗料ともブレンドすることが可能であり、例えば、アクリル系塗料、アクリルメラミン系塗料のような熱硬化アクリル塗料、アルキッド塗料、エポキシ系塗料、フッ素樹脂塗料が挙

12

げられ、これら塗料の耐候性、耐酸性、耐溶剤性を向上させることができる。

【0039】また、架橋剤として、メラミン樹脂、イソシアネート化合物を添加し、速硬化性を出すことも可能である。

【0040】得られた組成物は、例えば建築内外装用、補修用、メタリックコート上のクリアー等の自動車用、アルミニウム、ステンレス等の金属直塗用、ガラス直塗用、石材直塗用、スレート、コンクリート、瓦等の窯業系直塗用の塗料あるいは上面処理剤として用いられる。また、接着剤や粘着剤としても使用可能である。

【0041】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0042】

製造例A(シリル基含有エマルジョン(A)の重合)

攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下ロータを取り付けた反応装置に、脱イオン水40部、ロンガリット0.35部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.9部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.0部、酢酸アンモニウム0.5部、*t*-ブチルヒドロパーオキシド0.2部および下記[表1]に示す組成のモノマー乳化液158部中の20部を用いて初期仕込みを行なった。のち、窒素ガスを導入しつつ、50℃に昇温し、1時間加温後、*t*-ブチルヒドロパーオキシド0.5部と前記したモノマー乳化液における残りの138部との混合物を3時間かけて滴下した。その後1時間重合して(滴下中に重合は進行し、1時間後終了する)、脱イオン水を用いて固形分濃度40%に調整し、エマルジョン(A)を得た。

【0043】

[表1]

13 エマルジョン (A) No.		14 A-1 A-2 A-3 A-4			
モノマー乳の組成	ブチルメタクリレート	60	60	50	60
	メチルメタクリレート	20	15	—	15
	ブチルアクリレート	15	15	15	15
	シクロヘキシルメタクリレート	—	—	30	—
	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5	10	5	—
	γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン	—	—	—	10
	脱イオン水	55	55	55	55
	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	2	2	2	2
成	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1	1	1	1

(上記数値はいずれも部数)

【0044】製造例B (硬化剤乳化液 (B) の調整)

有機金属化合物と界面活性剤とを〔表2〕の割合で予め容器に入れ、50℃で均一に溶解させた後に、脱イオン水とプロピレングリコールとを〔表2〕の割合で添加 *

*し、ホモジナイザーで室温にて10,000rpm、15分間攪拌して硬化剤乳化液 (B) を作製した。

【0045】

〔表2〕

硬化剤乳化液 (B) No.		B-1	B-2	B-3
有機金属化合物	ジブチルスズジラウレート	10	10	—
	アルミキレートD *1	—	—	13
界面活性剤	TD-10014 *2	4	3	4
	TD-1006 *3	6	—	6
	TD-1007 *4	—	4	—
プロピレングリコール		10	10	10
脱イオン水		70	73	67

*1 アルミキレートD: 川研ファインケミカル (株) 製のアルミニウムモノアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート) 76%イソプロパノール溶液

*2 TD-10014: 日本乳化剤 (株) 製の界面活性剤

*3 TD-1006: //

*4 TD-1007: //

【0046】実施例1~7および比較例1~2

製造例Aによって得たシリル基含有エマルジョン (A) の固型分100gに対して、製造例Bによって得た硬化剤乳化液 (B) を、〔表3〕および〔表4〕の割合で加えて硬化性組成物とした。

【0047】その後、前記硬化性組成物における①硬化性、②保存安定性 (1液化可能性) の評価を行なった。結果を下記〔表3〕および〔表4〕に示す。

【0048】①硬化性の評価

50 得られた組成物の所定量をポリエチレンシートに塗布

し、常温で7日間放置した後に、ポリエチレンシート上に形成した塗膜のすべてを剥離し、これにより得た乾燥塗膜をアセトンに1日浸漬し、アセトン浸漬後の塗膜の残存率をゲル分率として表わした。

【0049】②保存安定性（1液化可能性）の評価

*

*得られた組成物の粘度（cp）を、初期および50℃、1ヶ月保存後に、B型粘度計（23℃）を用いて測定した。また、液の状態（外観性）を目視により観察した。

【0050】

【表3】

実施例／比較例			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
用いた エマルジョン（A）			A-1	A-2	A-3	A-4	A-1
用いた 硬化剤乳化液（B）			B-1	B-1	B-1	B-1	B-2
有機金属化合物 ^{*2} 添加部数（部）			1	1	1	1	1
硬化性 （ゲル分率（%））			95	98	95	95	94
保存 安定性	外 観		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	粘度 （cp, 23℃）	初 期	21	21	21	21	20
		50℃× 1ヵ月後	25	27	25	22	23

*1 ジブチルスズジラウレートを直接エマルジョンに添加。

*2 硬化剤乳化液（B）中における有機金属化合物の部数。

【0051】

【表4】

実施例／比較例			実施例6	実施例7	比較例1 ^{*1}	比較例2
用いた エマルジョン(A)			A-1	A-1	A-1	A-1
用いた 硬化剤乳化液(B)			B-3	B-1	ジブチルスズ ジラウレート	—
有機金属化合物 ^{*2} 添加部数(部)			1	2	1	—
硬化性 (ゲル分率(%))			98	99	78	76
保存 安定性	外 観		変化なし	変化なし	1日目で 凝集体発生	変化なし
	粘度 (cp, 23℃)	初 期	20	21	20	20
		50℃× 1ヵ月後	25	26	52	24

*1 ジブチルスズジラウレートを直接エマルジョンに添加。

*2 硬化剤乳化液(B)中における有機金属化合物の部数。

【0052】 [表3] および [表4] より、実施例1～7で得られた組成物は保存安定性がよく、つまり、1液化が可能であり、しかも硬化性に優れていることがわかる。

【0053】

【発明の効果】本発明の常温硬化性組成物は、可使時間が長く、1液化が可能であり、凝集体の発生もなく、硬化性もよく、従来のアルコキシ基含有エマルジョンに比べ、性能面で大幅に改善されたものである。